

537438

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050560 A1(51) 国際特許分類: C01G 19/00, G02B 1/10,
G02C 7/02, C09D 7/12, 183/04, 183/02[JP/JP]; 〒299-0266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日
産化学工業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015486

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島
本鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-350762 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002) JP
特願2002-350763 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002) JP
特願2003-97786 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003) JP
特願2003-97789 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003) JP
特願2003-161080 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003) JP
特願2003-161087 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003) JP(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロ
ッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化
学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町
3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 欣也
(KOYAMA, Yoshinari) [JP/JP]; 〒299-0266 千葉県袖ヶ
浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社 機能材
料研究所内 Chiba (JP). 浅田 根子 (ASADA, Motoko)2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: MODIFIED STANNIC OXIDE SOL, STANNIC OXIDE-ZIRCONIUM OXIDE COMPOSITE SOL, COATING COM-
POSITION AND OPTICAL MEMBER(54) 発明の名称: 変性された酸化第二スズソル、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ソル、コーティング組成物
及び光学部材(57) Abstract: A sol comprising modified metal oxide particles which comprises nuclei of colloidal particles (A) being stannic
oxide particles or composite particles comprising stannic oxide particles and zirconium oxide particles and containing these oxides
in a weight ratio of $ZrO_2 : SnO_2 = 0 : 1$ to $0.5 : 1$ and having a particle diameter of 4 to 50 nm, and, as a coating covering the
surface of the nuclei, alkyl amine-containing Sb_2O_3 colloidal particles, an oligomer thereof or a mixture thereof (B1) or composite
colloidal particles comprising antimony pentoxide and silica, an oligomer thereof or a mixture thereof (B2), wherein the weight ratio
of (B)/(A) is 0.01 to 0.50 based on the weights of metal oxides, and has a particle diameter of 4.5 to 60 nm; a coating composition
comprising a silicon-containing material and the above modified metal oxide particles; and an optical member coated with the coating
composition.

[続葉有]

WO 2004/050560 A1



(57) 要約:

酸化第二スズ粒子又は酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて ZrO_2 : SnO_2 として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、アルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B1)、又は五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B2) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれらの金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾル、ケイ素含有物質と上記変性された金属酸化物粒子とを含有するコーティング組成物、上記コーティング組成物を被覆した光学部材を提供する。

明 細 書

変性された酸化第二スズゾル、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル、コーティング組成物及び光学部材

技術分野

本発明は、酸化スズコロイドまたは酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイドの表面を、アルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子又は五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子で被覆することによって形成された、粒子径4.5～60nmの変性された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムのコロイド粒子のゾル及びその製造方法に関する。

本発明のゾルは、形成した被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材に関する。

背景技術

近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

Al、Ti、Zr、Sn、Sb等の金属酸化物の1～300nm粒子を含有させたハードコート剤が記載されている（例えば、特公昭63-37142号公報参照）。

酸化タングステン単独の安定なゾルは未だ知られていないが、珪酸塩の添加によって得られる $\text{WO}_3:\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ （但し、Mはアルカリ金属原子又はアンモニウム基を表わす。）モル比が4～15:2～5:1であるゾルが提案されている（例えば、特開昭54-52686号公報参照）。

Si:Snのモル比が2～1000:1であるケイ酸-スズ酸複合ゾルが提案されている（例えば、特公昭50-40119号公報参照）。

4～50nmの粒子径を有する原子価3、4又は5の金属酸化物のコロイド粒子を核としてその表面が WO_3/SnO_2 重量比0.5～100であって粒子径2～7nmである酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5～60nmの変性金属酸化物コロイドからなり、そしてこれら全金属酸化物を2～50重量%含む安定なゾルが提案されている（例えば、特開平3-217230号公報参照）。

$\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.02～1.0の重量比と4～50nmの粒子径を有する $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合体コロイド粒子を核として、その表面を、0.5～100の WO_3/SnO_2 重量比と2～7nmの粒子径を有する WO_3-SnO_2 複合コロイド粒子で被覆した構造の粒子からなる変性された $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合体の安定なゾルが提案されている（例えば、特開平6-24746号公報参照）。

2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2～50重量%の割合で含み、そして2～100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルが開示されている。そして、核の金属酸化物は SnO_2 粒子、 $\text{SnO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合コロイド粒子であり、被覆物にアルキルアミン含有 Sb_2O_5 粒子（M/ Sb_2O_5 モル比が0.02～4.00）であるゾルが開示されている（例えば、特開2001-122621号公報参照）。

ケイ酸アルカリ水溶液又はケイ酸ゾル液と、アンチモン酸アルカリ水溶液又はスズ酸アルカリ水溶液とをSi:Sb又はSi:Snのモル比が2～1000:1となるように混

合した後、該混合液を酸型イオン交換体により脱カチオンすることを特徴とするケイ酸-アンチモン酸複合ゾル液又はケイ酸-スズ酸複合ゾル液の製造方法が記載されている（例えば、特公昭50-40119号公報参照）。

分散媒中に、 SiO_2 として0.1~50重量%の無機ケイ酸化合物を含有する酸化アンチモンコロイド粒子を分散せしめたシリカ酸化アンチモン複合ゾルが記載されている（例えば、特公平7-25549号公報参照）。

プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸着する、耐熱性が不十分等の欠点があり、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べ実用上不十分であった。そこでプラスチック成形体に保護コートを施すことが提案されている。コートに使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されている。

無機系に近い硬い被膜を与えるものとして期待された「有機ケイ素化合物またはその加水分解物を主成分（樹脂成分または塗膜形成成分）とするコーティング組成物」が眼鏡レンズ用として使用されている（例えば、特開昭52-11261号公報参照）。

上記コーティング組成物も未だ耐擦傷性が不満足であるため、さらにこれにコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され、これも眼鏡レンズ用として実用化されている（例えば、特開昭53-111336号公報参照）。

ところで、従来、プラスチック性眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められ、高屈折率樹脂材料が提案されている（例えば、特開昭55-13747号、特開昭56-166214号、特開昭57-23611号、特開昭57-54901号、特開昭59-133211号、特開昭60-199016号、特開昭64-54021号の各公報参照）。

このような高屈折率樹脂レンズに対して、Sb、Tiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている（例えば、特開昭62-151801号公報、特開昭63-275682号公報参照）。

また、シランカップリング剤と、2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2~50重量%の割合で含み、そして2~100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルからなるコーティング組成物が開示されている。そして、核の金属酸化物は SnO_2 粒子、 SnO_2 - ZrO_2 複合コロイド粒子であり、被覆物にアルキルアミン含有 Sb_2O_5 粒子（M/ Sb_2O_5 モル比が0.02~4.00）が開示されている（例えば、特開2001-123115号公報参照）。

発明の開示

従来のシリカゾルを添加したコーティング組成物は、塗膜に干渉縞が見え、レンズの見栄えが悪いという問題点があった。また、レンズでは、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論にも基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が例えば、極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

さらに、酸化チタンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化チタンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性に問題があり、安定性が悪く、またこのコーティング組成物により形成したコーティング層は耐水性に劣り、紫外線照射により青

色に着色するという欠点があった。

酸化アンチモンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化アンチモンゾルのシランカップリング剤やその加水分解物に対する相溶性、安定性は良好であるが、このコーティング組成物により形成したコーティング層は屈折率が十分に高くないという問題点があった。

従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコート剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化皮膜の透明性、密着性、耐候性等も充分でない。また Sb_2O_5 ゾルをハードコート剤成分として用いる場合には、 Sb_2O_5 の屈折率が 1.65 ~ 1.70 程度であるから、レンズのプラスチック基材の屈折率が 1.6 以上のときには、もはやこの Sb_2O_5 ゾルでは硬化被膜の屈折率が十分に向上しない。

上記特開昭 54-52686 号公報に記載の酸化タングステンのゾルは、タングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるタングステン酸の水溶液に、珪酸塩を加えることにより得られているが、強酸性においてのみ安定であり、また、ハードコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

上記特公昭 50-40119 号公報に記載のケイ酸-スズ酸複合ゾルは、ケイ酸アルカリとスズ酸アルカリの混合水溶液を脱陽イオン処理することにより得られているが、上記同様、やはりハードコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

上記特開平 3-217230 号公報に記載の変性金属酸化物ゾルは屈折率が 1.7 以上で、安定であり、プラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いることができ、要求されるハードコート膜の性能、例えば耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などの性能をほぼ満足する事ができる。

上記特開平 6-24746 号公報に記載の変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウムゾルは屈折率が 1.7 以上で、安定であり、プラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いることができ、要求されるハードコート膜の性能、例えば耐擦傷性、透明性、密着性などの性能をほぼ満足する事ができる。

本発明は、特開平 3-217230 号公報や特開平 6-24746 号公報に記載された変性金属酸化物をハードコート膜にした際の、例えば耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などについてさらに向上させ、かつ幅広い pH 領域で安定な変性された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの安定なゾルであり、同時に、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることができる金属酸化物ゾルを提供することにある。

また、本発明は $n_d = 1.54 \sim 1.70$ の中から高屈折率プラスチック成形物に対して、塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にむらがない塗膜を与えるコーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

また、本発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

かくして、本発明は以下の記載を要旨とするものである。

1. 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2 : \text{SnO}_2$ として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核とし、その表面が、0.02 ~ 4.00 の $\text{M} / \text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B1) で被覆され、且つ (B1) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有することを特徴と

する変性された金属酸化物粒子を含有するゾル。

2. コロイド粒子 (A) が酸化第二スズである上記 1 に記載のゾル。
3. コロイド粒子 (A) が 0.05 : 1 ~ 0.50 : 1 の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である上記 1 に記載のゾル。
4. 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核とし、その表面が 0.55 ~ 55 の SiO_2 / Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B2) で被覆され、且つ (B2) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有することを特徴とする変性された金属酸化物粒子を含有するゾル。
5. コロイド粒子 (A) が酸化第二スズである上記 4 に記載のゾル。
6. コロイド粒子 (A) が 0.05 : 1 ~ 0.50 : 1 の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である上記 4 に記載のゾル。
7. 下記 (a1) 工程、(b1) 工程、及び (c1) 工程、を含む上記 1 又は 2 に記載のゾルの製造方法。
 - (a1) 工程 : 4 ~ 50 nm の粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として 1 ~ 50 重量% の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、
 - (b1) 工程 : 上記 (a1) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02 ~ 4.00 の M / Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した Sb_2O_5 / SnO_2 の重量割合で 0.01 ~ 0.50 に混合する工程、
 - (c1) 工程 : (b1) 工程で得られた水性媒体を 20 ~ 300 °C で 0.1 ~ 50 時間熟成する工程。
8. 下記 (a2) 工程、(b2) 工程、(c2) 工程及び (d2) 工程、を含む上記 1 又は 3 に記載のゾルの製造方法。
 - (a2) 工程 : 4 ~ 50 nm の粒子径と 0.5 ~ 50 重量% の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して 0.5 ~ 50 重量% 濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 ZrO_2 / SnO_2 として 0.05 ~ 0.50 の重量比に混合し、得られた混合液を 60 ~ 100 °C で、0.1 ~ 50 時間加熱することにより、4 ~ 50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、
 - (b2) 工程 : (a2) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02 ~ 4.00 の M / Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $Sb_2O_5 / (SnO_2 + ZrO_2)$ の重量割合で 0.01 ~ 0.50 に混合する工程、
 - (c2) 工程 : (b2) 工程で得られた水性媒体を 20 ~ 300 °C で 0.1 ~ 50 時間熟成する工程、
 - (d2) 工程 : (c2) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。
9. 下記 (a3) 工程、(b3) 工程、及び (c3) 工程、を含む上記 1 又は 2 に記載のゾ

ルの製造方法。:

- (a 3) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50 nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、
- (b 3) 工程: 上記(a 3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
- (c 3) 工程: (b 3) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程。

10. 下記(a 4) 工程、(b 4) 工程、(c 4) 工程及び(d 4) 工程、を含む上記1又は3に記載のゾルの製造方法。

- (a 4) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50 nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、
- (b 4) 工程: (a 4) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02~4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
- (c 4) 工程: (b 4) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、
- (d 4) 工程: (c 4) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。

11. 下記(a 5) 工程、(b 5) 工程、及び(c 5) 工程、を含む上位4又は5に記載のゾルの製造方法。

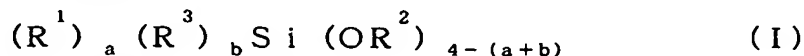
- (a 5) 工程: 4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、
- (b 5) 工程: 上記(a 5) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55~5.5の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)/(\text{SnO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、及び
- (c 5) 工程: (b 5) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程。

12. 下記(a 6) 工程、(b 6) 工程、(c 6) 工程及び(d 6) 工程、を含む上記4又は6に記載のゾルの製造方法。

- (a 6) 工程: 4~50 nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、

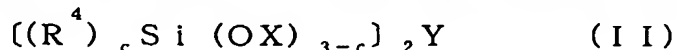
- (b 6) 工程: (a 6) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55~55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
- (c 6) 工程: (b 6) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、
- (d 6) 工程: (c 6) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。
13. 下記(a 7) 工程、(b 7) 工程、及び(c 7) 工程、を含む上記4又は5に記載のゾルの製造方法。
- (a 7) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、
- (b 7) 工程: 上記(a 7) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55~55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
- (c 7) 工程: (b 7) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程。
14. 下記(a 8) 工程、(b 8) 工程、(c 8) 工程及び(d 8) 工程、を含む上記4又は6に記載のゾルの製造方法。
- (a 8) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、
- (b 8) 工程: (a 8) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55~55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
- (c 8) 工程: (b 8) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、
- (d 8) 工程: (c 8) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。
15. 下記(S) 成分及び(T 1) 成分、を含有するコーティング組成物。

(S) 成分: 一般式 (I)、



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C

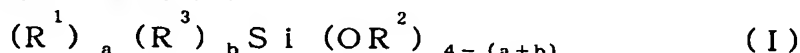
結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。)及び、一般式(I I)、



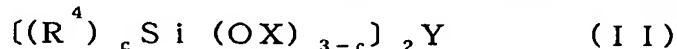
(但し、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 X は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、

- (T 1) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0 : 1～0.50 : 1の割合と4～50 nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00の M/Sb_2O_5 のモル比(ただし M はアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 1)で被覆され、且つ(B 1) / (A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子。
16. コロイド粒子(A)が酸化第二スズである上記15に記載のコーティング組成物。
17. コロイド粒子(A)が0.05 : 1～0.50 : 1の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である上記15に記載のコーティング組成物。
18. (T 1)成分の被覆物(B 1)に更にアルキルアミン含有シリカを加えた請求項15乃至請求項17のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
19. 下記(S)成分及び(T 2)成分、を含有するコーティング組成物。

(S) 成分：一般式(I)、



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。)及び、一般式(I I)、



- (但し、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 X は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、
- (T 2) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0 : 1～0.50 : 1の割合と4～50 nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核として、その表面が0.55～55の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 2)で被覆され、且つ(B 2) / (A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50

- の割合であり、そして4. 5～60 nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子。
20. コロイド粒子(A)が酸化第二スズである請求項19に記載のコーティング組成物。
21. コロイド粒子(A)が0.05:1～0.50:1の ZrO_2 : SnO_2 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である上記19に記載のコーティング組成物。
22. (T1)成分の被覆物(B2)に更にアルキルアミン含有シリカを加えた上記19～21のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
23. (A)成分が、一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である上記15～22のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
24. 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる1種以上の硬化触媒を含有している上記15～23のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
25. 光学基材表面に上記15～24のいずれか1項に記載のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材。
26. 上記25に記載の光学部材の表面に、さらに反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材。

発明の効果

本発明は、アンチモン酸アルカリ塩、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマー、更にそれらにシリカ成分を加えた被覆物、及び五酸化アンチモン-シリカ複合コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物による被覆の作用で、従来の金属酸化物コロイドの種々の欠点(分散性、耐候性、長期安定性、ハードコート剤との相溶性、結合性)を改善することができ、優れた変性金属酸化物を得ることができる。本発明の変性された酸化第二スズおよびまたは酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイドをハードコート剤成分として用いると、従来の金属酸化物ゾルを用いたときに見られる紫外線照射による黄変や、膜硬度、耐水性、耐湿性、相溶性の問題を克服することができる。

本発明によれば、耐水性及び耐候性能の良好な変性された金属酸化物のコロイド粒子の安定なゾルを提供し、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることができるゾルが提供される。

本発明によって得られる表面変性された金属酸化物コロイド粒子のゾルは無色透明であって、その乾燥塗膜から算出した屈折率は約1.75～1.92を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐候性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。また、特に耐候性、耐湿性が従来のものに比べ格段に向上している。

本発明のゾルは、pHが1～11、好ましくは1.5～10において安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性も与えることができる。

本発明のゾルは、そのコロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルなどとの混和性が良好であり、例えばシリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム等の水溶液、エチルシリケートの加水分解液、γ-グリシドキシトリメトキシシラン等のシランカップリング剤又はその加水分解液などと安定に混合し得る。

本発明のコーティング組成物によって得られる硬化膜は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性の向上したコーティング層となる。さらにこのコーティング層の上に形成される反射防止膜(無機酸化物やフッ化物など)、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

本発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候

性や、特に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0:1~0.50:1の割合と4~50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02~4.00の M/Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

また、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0:1~0.50:1の割合と4~50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.55~5.5の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

上記ゾル中の粒子径は電子顕微鏡観察による粒子径で表される。

本発明のゾルの製造に用いられる核粒子(A)としての酸化第二スズコロイド粒子は公知の方法、例えばイオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等と呼ばれる方法により、約4~50nm程度の粒子径を有するコロイド粒子のゾルの形態で容易につくることができる。

上記イオン交換法の例としては、スズ酸ナトリウムのようなスズ酸塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法、或いは上記塩化第二スズ、硝酸第二スズのような第二スズ塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、第二スズ塩を塩基で中和するか、或いはスズ酸を塩酸で中和させることにより得られる水酸化第二スズゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、スズアルコキシドを加水分解する方法、或いは塩基性塩化第二スズ塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、金属スズ粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

上記の方法で製造された酸化第二スズ水性ゾルは、そのまま使用する事も出来るが、100~300℃の温度で水熱処理した後に使用することもできる。

水熱処理は例えばオートクレーブに上記の酸化第二スズ水性ゾルを入れ、100~300℃の温度で、0.1~200時間の処理が施される。

これら酸化第二スズゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。また、ゾルのpHとしては、ゾルを安定ならしめる値がよく、通常、0.2~11.5程度がよい。本発明の目的が達成される限り、酸化第二スズゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれていてもよい。用いられる酸化第二スズゾルの濃度としては、酸化第二スズとして0.5~50重量%程度であるが、この濃度は低い方がよく、好ましくは1~30重量%である。

本発明のゾルの製造に用いられる核粒子(A)としての酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルは、上記酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を ZrO_2/SnO_2 重量比が0.05~0.5になるように5~100℃で0.5~3時間混合し、次いでこれを60~100℃、0.1~50時間加熱する工程により得ることができる。

ここで用いる酸化第二スズゾルは予め水熱処理を施したゾル、又は水熱処理を施さないゾルのいずれも使用することができる。

用いるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどのオキシ有機酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等がある。これらのオキシジルコニウム塩は固体又は水溶液として用いることができるが、 ZrO_2 として0.5～50重量%、好ましくは0.5～30重量%程度の水溶液として用いるのが好ましい。オキシ炭酸ジルコニルのように、水に不溶の塩でも酸化第二スズが酸性ゾルの場合は使用することが可能である。

酸化第二スズゾルは特にアミンなどの有機塩基で安定化されたアルカリ性のゾルを用いるのが特に好ましく、オキシジルコニウム塩との混合は5～100℃、好ましくは室温(20℃)～60℃が好ましい。そしてこの混合は攪拌下で酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を加えても、オキシジルコニウム塩水溶液に酸化第二スズゾルを加えてもよいが、後者の方が好ましい。この混合は充分行われる必要があり、0.5～3時間が好ましい。

本発明の被覆ゾルとして用いられるアルキルアミン含有五酸化アンチモンコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)は下記に示す方法(酸化法、酸分解法等)で得ることができる。酸分解法の例としてはアンチモン酸アルカリを無機酸と反応させた後にアミンで解膠する方法(特開昭60-41536号、特開昭61-227918号、特開2001-123115号)、酸化法の例とアミンやアルカリ金属の共存下で三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化する方法(特公昭57-11848号、特開昭59-232921号)や三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化した後、アミンやアルカリ金属を添加する方法で得ることができる。

上記のアミン含有五酸化アンチモンコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物のアミンの例としてはアンモニウム、第四級アンモニウム又は水溶性のアミンが挙げられる。これらの好ましい例としてはイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウムが挙げられる。特にジイソプロピルアミンおよびジイソブチルアミンが好ましい。上記、アミン含有五酸化アンチモンコロイド中のアルカリ成分と五酸化アンチモンのモル比はM/Sb₂O₅が0.02～4.00が好ましく、これより少ないと得られたコロイドの安定性が乏しくなり、また多すぎるとこのようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低くなり実用上好ましくない。

アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)は、微小な五酸化アンチモンのコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物である。コロイド粒子は電子顕微鏡観察で20nm以下の粒子が見られた。オリゴマーは重合体であり電子顕微鏡では観察することができない。本発明ではコロイド粒子(A)は粒子径4～50nmであり、(B1)を被覆することによる変性された金属酸化物粒子は4.5～60nmである。この粒子径の増大分は陰に帯電した(B1)のコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物が、陽に帯電したコロイド粒子(A)の表面で化学的な結合を生じ、それによって被覆されたものである。

アミン成分としてジイソプロピルアミン等のアルキルアミン塩が好ましく、アミン/Sb₂O₅のモル比は0.02～4.00である。

上記の被覆物には、アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物に、更にアルキルアミン含有シリカ粒子を加える事が出来る。

本発明の被覆ゾルとして用いられる五酸化アンチモンとシリカの複合体コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)は下記に示す公知の方法(例えば、特公昭50-40119号)で得る事が出来る。即ちケイ酸アルカリ水溶液又はケイ酸ゾル液とアン

チモン酸アルカリ水溶液とを混合した後、陽イオン交換樹脂により脱カチオンすることにより得ることができる。

アンチモン原料としては、好ましくはアンチモン酸カリウム水溶液を用いることができる。シリカ原料としてはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、又はこれらをカチオン交換して得られる活性ケイ酸を用いることができる。 $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比は0.55～5.5である。

五酸化アンチモンとシリカの複合体コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)は、微小な五酸化アンチモンとシリカの複合体コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物である。コロイド粒子は電子顕微鏡による観察で5 nm以下の粒子が見られた。オリゴマーは重合体であり電子顕微鏡では観察することができない。本発明ではコロイド粒子(A)は粒子径4～50 nmであり、(B2)を被覆することによる変性された金属酸化物粒子は4.5～60 nmである。この粒子径の増大分は陰に帯電した(B2)の五酸化アンチモンとシリカのコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物が、陽に帯電したコロイド粒子(A)の表面で化学的な結合を生じ、それによって被覆されたものである。

本発明によるアミン含有 Sb_2O_5 コロイド(B1)によって表面が被覆された変成された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。

上記酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は陽に帯電しており、 Sb_2O_5 コロイドは負に帯電している。従って、混合によりこの陽に帯電している酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の周りに負に帯電している Sb_2O_5 のコロイドが電氣的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって Sb_2O_5 のコロイドが結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を負に帯電した Sb_2O_5 が覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子が生成したものと考えられる。

けれども、核ゾルとしての粒子径4～50 nmの酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子と、被覆ゾルとしてのアミン含有 Sb_2O_5 コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)とを混合するときに、核ゾルの金属酸化物(SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)100重量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物が1重量部より少ないと、安定なゾルが得られない。このことは、 Sb_2O_5 のコロイドの量が不足するときには、この複合体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき Sb_2O_5 コロイド粒子及びそのオリゴマーの量は、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の Sb_2O_5 コロイド粒子及びそのオリゴマーが上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、 Sb_2O_5 コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体と、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

好ましくは、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる Sb_2O_5 のコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)の量は、核ゾルの金属酸化物(SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)100重量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物として50重量部以下がよい。

本発明による五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)によって表面が被覆され、変成された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。

上記酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は陽に帯電しており、五酸化アンチモンとシリカの複合コロイドは負に帯電している。従って、混合によりこの陽に帯電している酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の周りに負に帯電している五酸化アンチモンとシリカの複合コロイドが電氣的に引き寄せられる。そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって五酸化アンチモンとシリカの複合コロイドが結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を負に帯電した五酸化アンチモンとシリカの複合コロイドが覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子が生成したものと考えられる。

けれども、核ゾルとしての粒子径4～50 nmの酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子と、被覆ゾルとしての五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)とを混合するとき、核ゾルの金属酸化物(SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)100重量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物が1重量部より少ないと、安定なゾルが得られない。このことは、五酸化アンチモンとシリカの複合コロイドの量が不足するときには、この複合体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物の量は、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体と、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)の量は、核ゾルの金属酸化物(SnO_2 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)100重量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物として50重量部以下が好ましい。

本発明では核に酸化第二スズを用いる場合は、(a1)工程：4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1～50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、(b1)工程：上記(a1)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c1)工程：(b1)工程で得られた水性媒体を20～300℃で、0.1～50時間熟成する工程、から変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。この(c1)工程で得られたゾルは、(a1)工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d1)工程を追加することが出来る。即ち、(d1)工程：(c1)工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性さ

れた酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

また、本発明では核に酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を用いる場合は、(a 2) 工程：4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、(b 2) 工程：(a 2) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c 2) 工程：(b 2) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d 2) 工程：(c 2) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 1)で被覆され、且つ(B 1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

上記の製造方法はオートクレーブを用いて加圧下で行うことも出来る。

即ち、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルを用いる方法では、(a 3) 工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、(b 3) 工程：上記(a 3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c 3) 工程：(b 3) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程から変性された酸化第二スズ水性ゾルが得られる。この(c 3) 工程で得られたゾルは、(a 3) 工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d 3) 工程を追加することが出来る。即ち、(d 3) 工程：(c 3) 工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 1)で被覆され、且つ(B 1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

また、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルと、酸化ジルコニウムとの複合体粒子からなる水性ゾルを用いる方法では、(a 4) 工程：100～300℃の温度で水熱

処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、(b4)工程：(a4)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c4)工程：(b4)工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d4)工程：(c4)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

本発明では核に酸化第二スズを用いる場合は、(a5)工程：4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1～50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、(b5)工程：上記(a5)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2)/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c5)工程：(b5)工程で得られた水性媒体を20～300℃で、0.1～50時間熟成する工程、から変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。この(c5)工程で得られたゾルは、(a5)工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d5)工程を追加することが出来る。即ち、(d5)工程：(c5)工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(A)を核としてその表面が0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

また、本発明では核に酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を用いる場合は、(a6)工程：4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、(b6)

工程：(a 6) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c 6) 工程：(b 6) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d 6) 工程：(c 6) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 2)で被覆され、且つ(B 2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

上記の製造方法はオートクレーブを用いて加圧下で行うことも出来る。

即ち、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルを用いる方法では、(a 7) 工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、(b 7) 工程：上記(a 7) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c 7) 工程：(b 7) 工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程から変性された酸化第二スズ水性ゾルが得られる。この(c 7) 工程で得られたゾルは、(a 7) 工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d 7) 工程を追加することが出来る。即ち、(d 7) 工程：(c 7) 工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B 2)で被覆され、且つ(B 2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

また、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルと、酸化ジルコニウムとの複合体粒子からなる水性ゾルを用いる方法では、(a 8) 工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、(b 8) 工程：(a 8) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55～55の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換

算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で 0.01~0.50 に混合する工程、(c8) 工程 : (b8) 工程で得られた水性媒体を 20~300℃ で 0.1~50 時間熟成する工程、及び (d8) 工程 : (c8) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後 20~300℃ で 0.1~50 時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2 : \text{SnO}_2$ として 0.05 : 1~0.50 : 1 の割合と 4~50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.55~55 の $\text{SiO}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B2) で被覆され、且つ (B2) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01~0.50 の割合であり、そして 4.5~60 nm の粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

本発明のゾルを得る製造方法は、核に用いる粒子が酸化第二スズである場合と、酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体ゾルを用いる場合がある。前者はルチル型の結晶構造を有し、また、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成したものは高い屈折率 (塗膜から算出した屈折率が 1.7~1.8) 及び優れた透明性を有する。また、後者は、前者の性能に加え、酸化ジルコニウムを複合化することで優れた耐候 (光) 性能を有する。

また、上記のそれぞれのゾルは酸化第二スズをオートクレーブ処理しない場合と、オートクレーブ処理する場合がある。後者は、前者の優れた性能を有しつつ、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成した塗膜は高い屈折率 (塗膜から算出した屈折率が 1.8~1.9) を有する。

上記の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ 4.5~60 nm の粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルは pH がほぼ 1~9 を有しているが、改質のために用いたオキシジルコニウム塩に由来する Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- などのアニオンを多く含有しているために、コロイド粒子はミクロ凝集を起こしており、ゾルの透明性が低くなっている。

上記混合によって得られたゾル中のアニオンを (d) 工程の陰イオンを除去することにより、pH 3~11.5 で、透明性の良い、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを得ることができる。

(d) 工程の陰イオン除去は上記混合によって得られたゾルを水酸基型陰イオン交換樹脂で 100℃ 以下、好ましくは室温 (20℃) ~60℃ 位の温度で処理することにより得られる。水酸基型陰イオン交換樹脂は市販品を用いることができるが、アンバーライト 410 のような強塩基型のものが好ましい。

(d) 工程の水酸基型陰イオン交換樹脂による処理は、(c) 工程での混合によって得られたゾルの金属酸化物濃度が 1~10 重量%で行うのが特に好ましい。

水熱処理 (オートクレーブ処理) を施さない酸化第二スズゾルを原料に用いる (a1~d1) の製造方法、(a2~d2) の製造方法、(a5~d5) の製造方法及び (d6~d6) の製造方法では、それらの (c) 工程で 20~100℃ の温度で 0.1~200 時間の熟成を行う事もできるが、100~300℃ の水熱処理を 0.1~200 時間施すことも可能である。

また、水熱処理 (オートクレーブ処理) を施した酸化第二スズゾルを原料に用いる (a3~d3) の製造方法、(a4~d4) の製造方法、(a7~d7) の製造方法及び (a8~d8) の製造方法では、それらの (c) 工程で 20~100℃ の温度で 0.1~200 時間の熟成を行う事もできるが、100~300℃ の水熱処理を 0.1~200 時間施すこ

とも可能である。

本発明による変性された酸化第二スズ水性ゾル、及び変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム¹の好ましい水性複合ゾルは、pH 1.5～11.5を有し、このpHが11.5を越えると、変性された酸化第二スズコロイド、及び変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム¹複合コロイド粒子を覆っているSb₂O₅コロイドが液中に溶解し易い。更に変性された酸化第二スズコロイド、及び変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム¹複合コロイド粒子のゾル中の全金属酸化物の合計濃度が60重量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10～50重量%程度である。

本発明の変性金属酸化物ゾルは、本発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。

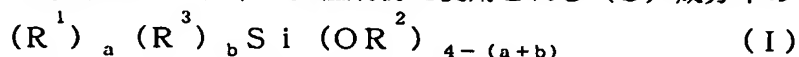
本発明の変性金属酸化物ゾルにシランカップリング剤又はそれらの加水分解物を混合しコーティング組成物とする場合、シランカップリング剤又はそれらの加水分解物のpHが弱酸性であるため、オキシカルボン酸を本発明の変性金属酸化物ゾルに添加し、pHをあらかじめ下げることができる。その場合の変性金属酸化物ゾルのpHは約4～6である。それによって、コーティング組成物中で変性金属酸化物粒子とシランカップリング成分の相性が向上し、コーティング特性やコーティング組成物の保存安定性が向上する。

用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール酸等が挙げられる。また、アルカリ成分を含有する事ができ、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、NH₄、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。また上記の酸性成分と併用することができる。これらを全金属酸化物の合計量に対し約30重量%以下に含有させることができる。

ゾル濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、有機塩基（アミン）、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、金属酸化物の合計濃度が10～40重量%であるゾルは実用的に好ましい。濃縮法として限外濾過法を用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去することができる。

上記混合によって得られた変性された金属酸化物コロイドが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等による通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

本発明のコーティング組成物に使用される（S）成分中の一般式（I）、



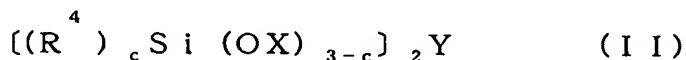
においては、R¹とR³が同一の有機基又は異なる有機基である場合や、aとbが同一の整数又は異なる整数である場合の有機ケイ素化合物を含む。上記（A）成分中の一般式（I）で示される有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メ

チルトリアセチキシシラン、メチルトリプトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロボキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、

γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

また、本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(I)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記R²の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用する事が出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(II)、



で表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

また、本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(II)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分は、一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分は、好ましくは一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、R¹及びR³のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、R²がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、a+bが1又は2の条件を満たす一般式(I)の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましい。その好ましい有機ケイ素化合物の例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチ

ルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。

更に、好ましくは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びこれらの加水分解物であり、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。また、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン又はこれらの加水分解物は、更に、一般式 (I) において $a + b = 0$ に相当する 4 官能の化合物を併用する事が出来る。4 官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラ *tert*-ブトキシシラン、テトラ *sec*-ブトキシシラン等が挙げられる。

本発明のコーティング組成物の (T1) 成分及び (T2) 成分に用いられる変性された金属酸化物粒子は、上記 1～上記 6 に記載の変性ゾルを使用することができる。

本発明のコーティング組成物は、(S) 成分 100 重量部に対して、(T1) 成分又は (T2) 成分を好ましくは 1～500 重量部、特に好ましくは 50～250 重量部の割合で配合させるものである。即ち、(S) 成分：有機ケイ素化合物 100 重量部に対して、(T1) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1～0.50 : 1 の割合と 4～50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02～4.00 の M/Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B1) で被覆され、且つ (B1) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01～0.50 の割合であり、そして 4.5～60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を 1～500 重量部を含有する事が適切である。変性された金属酸化物ゾルが、1 重量部未満では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500 重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

本発明のコーティング組成物は、(S) 成分 100 重量部に対して、(T1) 成分又は (T2) 成分を好ましくは 1～500 重量部、特に好ましくは 50～250 重量部の割合で配合させるものである。即ち、(S) 成分：有機ケイ素化合物 100 重量部に対して、(T2) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1～0.50 : 1 の割合と 4～50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核として、その表面が 0.55～5.5 の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B2) で被覆され、且つ (B2) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01～0.50 の割合であり、そして 4.5～60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を、1～500 重量部を含有する事が適切である。変性された金属酸化物ゾルが、1 重量部未満では硬化膜の屈折

率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

本発明のコーティング組成物には、反応を促進するために硬化剤を、種々の基板となるレンズとの屈折率を合わせるために微粒子状金属酸化物を、また、塗布時におけるぬれ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

前記硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する塩または金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物があげられる。

また、前記微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウムなどの微粒子が挙げられる。

本発明のコーティング組成物は基材上に塗布硬化して硬化膜とすることができる。コーティング組成物の硬化は、熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行い、硬化条件としては、70～200℃の熱風中で行うことがよく、特に好ましくは90～150℃が好ましい。なお、活性エネルギー線としては遠赤外線があり、熱による損傷を低く抑えることができる。

本発明のコーティング組成物は基材上に塗布硬化して硬化膜とすることができる。そして、本発明では、更に上記コーティング組成物からなる硬化膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部材を得ることができる。

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を基材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を基材に塗布する方法があげられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等通常行われる方法が適用できるが、面積度の面からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

さらに上述したコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、さらには、各種樹脂を用いたプライマー処理を用いることによって基材と硬化膜との密着性を向上させることができる。

上記プライマー用各種樹脂に屈折率調整剤として(T1)成分及び(T2)成分に記載の変性された金属酸化物粒子を添加することも可能である。

また、本発明のコーティング組成物からなる、硬化膜の上に設けられる無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜は、特に限定されず、従来より知られている無機酸化物の蒸着膜からなる単層、多層の反射防止膜を使用できる。その反射防止膜の例としては、例えば特開平2-262104号公報、特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜などがあげられる。

衝撃吸収膜は耐衝撃性を向上させる。この衝撃吸収膜はポリアクリル酸系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等で構成される。

また、本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜は高屈折率膜として反射膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

実施例

核ゾルの調製

A-1-1 酸化第二スズゾルの製造

35%塩酸41kgと純水110kgを0.5m³のガラスライニング製反応槽（内面がガラス被覆してある反応槽）にとり、攪拌しながらこれを70℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水185kgと金属スズ粉末（山石金属製、AT-SnNO₂00N、SnO₂として99.7%を含有する。）90kgの添加を交互に18回分割して行った。過酸化水素水と金属スズの添加は始めに35%過酸化水素水10kgを、次いで金属スズを5kgを徐々に加え、反応が終了するのを待って（10～15分）過酸化水素と金属スズの添加を繰り返す方法で行った。反応は反応熱のため金属スズの添加により90～95℃になった。したがって反応温度は70～95℃であった。過酸化水素と金属スズの比はH₂O₂/Snモル比は2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は4.5時間であった。添加終了後、液温を90～95℃に保ちながら0.5時間熟成を行った。反応時のSn/Cl当量比は1.92であった。

熟成終了後、攪拌を止め冷却し、一晚静置した。静置により、酸化スズコロイド凝集体は沈降し、上澄み層と沈降層に2層分離した。上澄み液は透明でほとんどコロイド色を呈していなかった。上澄み液を傾斜法にて除去した。上澄み液の重量は205kgであった。残った酸化スズコロイド凝集体スラリーに水125kgを添加し、30℃で4時間攪拌することにより酸化スズコロイド凝集体は解膠し、酸化スズゾルとなった。

得られた酸化スズゾルは340kgであった。このゾルは淡黄色な透明性のあるゾルであった。酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10nm以下であった。なお、室温1年以上放置しても安定であった。

この淡黄色の酸化第二スズゾル322kgを水2118kgに分散させた後、これにイソプロピルアミン2.42kgを加え、80～85℃で3時間加熱熟成を行った。冷却後、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二水性ゾル2175kgを得た。このゾルは、安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.032、pH10.01、SnO₂含量4.14重量%、イソプロピルアミン含量0.11重量%であった。

A-1-2 酸化第二スズゾルの製造

しゅう酸((COOH)₂・2H₂O)37.5kgを純水220kgに溶解し、これを0.5m³のガラスライニング製反応槽（内面がガラス被覆してある反応槽）にとり、攪拌しながら70℃まで加温した後、35%過酸化水素水150kgと金属スズ粉末（山石金属製、AT-SnNO₂00N、SnO₂として99.7%を含有する。）75kgを添加した。過酸化水素水と金属スズの添加は交互に15回分割で行った。始めに35%過酸化水素水10kgを、次いで金属スズ5kgを添加した。反応が終了するのを待って（10～15分）この操作を繰り返した。

添加に要した時間は2.5時間で添加終了後、液温を90℃に保ちながら1時間加熱し反応を終了させた。過酸化水素と金属スズの比はH₂O₂/Snモル比は2.44であった。得られた酸化スズゾルの収量は352kgで比重が1.22、pH1.49、SnO₂は26.1重量%、仕込みからのしゅう酸濃度7.6重量%、(COOH)₂/SnO₂モル比は0.47であった。得られたゾルはチクソ性を有するが塩酸水溶液を使用したときよりチクソ性が小さいものであった。

酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10～15nmで球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、室温6ヶ月放置ではゲル化はみとめられず安定であった。

この淡黄色の酸化第二スズゾル230kgを水1100kgに分散させた後、これにイソプロピルアミン3.0kgを加え、ついで、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填の

カラムに通すことにより、アルカリ性とした後、このゾルを90℃で加熱熟成し、再度陰イオン交換樹脂を充填したカラムを通すことでアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを1431kg得た。得られたゾルは安定で透明性が非常に高く、比重1.034、pH11.33、 SnO_2 含量4.04重量%、イソプロピルアミン含量0.21重量%の酸化第二スズゾルであった。

A-1-3 オートクレーブ処理による酸化第二スズゾルの製造

A-1-1で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを2300gをオートクレーブにて140℃で5時間加熱熟成を行った。

A-1-4 オートクレーブ処理による酸化第二スズゾルの製造

A-1-2で得られたアルカリ性酸化第二スズゾル800kgをオートクレーブにて140℃で5時間加熱熟成を行った。

A-1-5 オートクレーブ処理による酸化第二スズゾルの製造

A-1-2で得られたアルカリ性酸化第二スズゾル600kgをオートクレーブにて240℃で5時間加熱熟成を行った。

B. 被覆物の調製

B-1-1 アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調製

500ミリリットルの4つ口フラスコに三酸化アンチモン（広東三国製、 Sb_2O_3 として99.5%を含有する。）を52.6g、純水444gおよびジイソプロピルアミン40.2gを添加し、スターラー攪拌下で70℃に昇温後、35%過酸化水素水を53g徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙（ADVANTEC製、GA-100）にて濾過した。得られたアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体は、濃度が Sb_2O_5 として9.8重量%、ジイソプロピルアミンとして6.8重量%、ジイソプロピルアミン/ Sb_2O_5 のモル比は2.2、透過型電子顕微鏡による観測で10nm以下の粒子が見られた。

B-1-2 アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調製

100リットルのベッセルに三酸化アンチモン（広東三国製、 Sb_2O_3 として99.5%を含有する。）を12.5kg、純水66.0kgおよび水酸化カリウム（ KOH として95%を含有する。）12.5kgを添加し、攪拌下で、35%過酸化水素を8.4kg徐々に添加した。得られたアンチモン酸カリウム水溶液は Sb_2O_5 として15.25重量%、水酸化カリウムとして5.36重量%、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比は1.0であった。

得られたアンチモン酸カリウムの水溶液を2.5重量%に希釈し、水素型陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通液した。イオン交換後のアンチモン酸の溶液にジイソプロピルアミンを攪拌下で6.6kg添加し、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を得た。濃度は Sb_2O_5 として1.8重量%、ジイソプロピルアミンとして1.2重量%、ジイソプロピルアミン/ Sb_2O_5 のモル比は1.69、透過型電子顕微鏡による観測で10nm以下の粒子が見られた。

B-2-1 五酸化アンチモン-シリカ複合コロイドの調製

ケイ酸カリウム水溶液（ SiO_2 として15.4重量%含有）546gを純水542gにて希釈を行った後、攪拌下にアンチモン酸カリウム水溶液（ Sb_2O_5 として14.6重量%含有）を混合して1時間攪拌を続け、ケイ酸カリウムとアンチモン酸カリウムの混合水溶液を得た。

得られたケイ酸カリウムとアンチモン酸カリウムの混合水溶液を5重量%になるように純水で希釈した後、カチオン型イオン交換樹脂を充填したカラムに通液することで五酸化アンチモン-シリカの複合コロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を得た。

得られた複合コロイドは無色透明であり、pH1.8であり、透過型電子顕微鏡による観測で5nm以下の粒子が見られた。

（変性された金属酸化物ゾルの製造例1）

(a) 工程：粒子径10 nm以下、4.14重量%の SnO_2 濃度を有するアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル(A-1-1)を得た。

(b) 工程：A-1-1で得た水性ゾル1207.7 g (SnO_2 として50 gを含有する。)にB-1-1で調製したアミン成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体51.0 gを攪拌下で添加し、その金属酸化物に換算した(B-1-1)/(A-1-1)の重量割合で0.1に混合した。

(c) 工程：(b) 工程で得られた水性媒体を90℃で3時間加熱熟成した。

得られた変性された酸化第二スズ水性ゾル(希薄液)を分画分子量5万の限外ろ過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾルを270 g得た。このゾルは比重1.220、pH7.90、粘度2.3 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は20.3重量%で安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル246 gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール9リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル159 gを得た。このゾルは比重1.092、pH7.70(水との等重量混合物)、粘度2.3 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は30.5重量%、水分0.65重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15 nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.76であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例2)

金属酸化物に換算した(B)/(A)の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のB-1-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体51 gを、B-1-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体277.8 gに変更した以外は製造例1と同様に行った。

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重1.218、pH8.80、粘度2.8 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は20.4重量%で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル245 gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール10リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル162 gを得た。このゾルは比重1.093、pH8.34(水との等重量混合物)、粘度1.8 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は30.5重量%、水分0.81重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15 nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.76であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例3)

金属酸化物に換算した(B)/(A)の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のA-1-1成分の酸化第二スズコロイドをA-1-3成分の酸化第二スズコロイド1207.7 gに、B-1-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を、B-1-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体277.8 gに変更した以外は製造例1と同様に行った。

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重1.220、pH8.51、粘度2.4 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は21.2重量%で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル236 gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール8リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル

ル160gを得た。このゾルは比重1.092、pH8.0（水との等重量混合物）、粘度1.2c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30.5重量%、水分0.75量%、電子顕微鏡観察による粒子径は5~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.87であった。

（変性された金属酸化物ゾルの製造例4）

金属酸化物に換算した（B）／（A）の重量割合が0.1に混合される様に、製造例1のA-1-1成分の酸化第二スズコロイドをA-1-3成分の酸化第二スズコロイド1237.7gに、B-1-1成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を、B-1-2成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体277.8gに変更した以外は製造例1と同様に行った。

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重1.226、pH7.92、粘度3.1c.p.、金属酸化物に換算した濃度は22.0重量%で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル227gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール9リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル160gを得た。このゾルは比重1.084、pH8.0（水との等重量混合物）、粘度1.1c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30.5重量%、水分0.68重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.92であった。

（変性された金属酸化物ゾルの製造例5）

（a）工程：オキシ塩化ジルコニウム（ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ）を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液（ ZrO_2 に換算して17.68重量%を含有する。）9.16kg（ ZrO_2 に換算して1.62kgを含有する。）に純水を攪拌下に500kg添加、さらに35%塩酸0.40kg添加し、ついでA-1-2で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを270kg（ SnO_2 として10.8kgを含有する。）添加し、攪拌を10分間続行した。混合液は ZrO_2 ／ SnO_2 重量比0.15、でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを779.2kgを得た。このゾルは SnO_2 として1.38重量%、 ZrO_2 として0.21重量%、 $SnO_2 + ZrO_2$ として1.59重量%であった。

（b）工程：B-1-2で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体68.83kg（ Sb_2O_5 に換算して1.24kgを含有する。）に、攪拌下に（a）工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾル779.2kgを、 Sb_2O_5 ／（ $SnO_2 + ZrO_2$ ）=0.1の割合で徐々に添加混合した。

（c）工程：（b）工程で得られた水性媒体を20~30℃で1時間の攪拌を行った。

（d）工程：（c）工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン（ Cl^- ）を除去した。ついで90~95℃で2~3時間加熱熟成することで変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得たこのゾルは比重1.011、粘度2.9c.p.、pH10.58で透明性の良好なゾルであった。

得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル（希薄液）を分画分子量10万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の水性ゾルを64.7kgを得た。このゾルは比重1.233、粘度4.8c.p.、pH9.75、全金属酸化物濃度22.1重量%で安定であった。

上記高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の水性ゾル50kgをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール1200kgを徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル30.8kgを得た。このゾルをろ過し濃度調整することで得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾルは電子顕微鏡観察による粒子径は12nmであり、比重1.086、粘度3.2c.p., pH8.81(水との等重量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は30.4重量%、水分0.37重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は1.87であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例6)

(a) 工程：オキシ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液(ZrO_2 に換算して17.68重量%を含有する。)13.6kg(ZrO_2 に換算して2.4kgを含有する。)に純水を攪拌下で500kg添加し、更に35%塩酸0.59kg添加し、ついでA-1-4で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを396kg(SnO_2 として16.0kgを含有する。)添加し、攪拌を10分間続行した。混合液は ZrO_2/SnO_2 重量比は0.15、pH1.72でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル910.2kgを得た。このゾルは SnO_2 として1.75重量%、 ZrO_2 として0.26重量%、 SnO_2+ZrO_2 として2.01重量%であった。

(b) 工程：B-1-2で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体102kg(Sb_2O_5 として1.84kg)を、攪拌下に(a)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾル910.2kgを $Sb_2O_5/(SnO_2+ZrO_2)$ の重量比として0.1の割合で徐々に添加混合した。

(c) 工程：(b)工程で得られた水性媒体を20~30℃で、1時間攪拌を行った。

(d) 工程：(c)工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン(Cl^-)を除去した。ついで90~95℃で2~3時間加熱熟成することで得られる変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得た。

(c)工程で得られた混合ゾル様スラリーを、(d)工程で水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン(Cl^-)を除去した。ついで90~95℃で2~3時間加熱熟成することで変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得た。このゾルは比重1.012、粘度3.0c.p., pH10.78で透明性の良好なゾルであった。

得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液)を分画分子量10万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを69.5kgを得た。このゾルは比重1.284、粘度5.0c.p., pH10.19、全金属酸化物濃度26.1重量%で安定であった。

上記高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル50kgをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール1255kgを徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル36.9kgを得た。このゾルをろ過、濃度調整することで得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルは電子顕微鏡観察による粒子径は13nmであり、比重1.086、粘度4.2c.p., pH8.92(水との等重量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は30.3重量%、水分0.33重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ

月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は1.92であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例7)

(a) 工程：A-1-2で得た酸性の水性ゾルを191.6g (SnO_2 として50g含有)を純水にて8wt%に希釈した。

(b) 工程：B-2-1で五酸化アンチモン-シリカの複合コロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体500g ($\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ として10g含有)に、(a)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルを攪拌下で添加し、その金属酸化物に換算した(B)/(A)の重量割合で0.2に混合した。

(c) 工程：(b)工程で得られた水性媒体を90~95℃で2時間加熱熟成した。

得られた変性された酸化第二スズ水性ゾル(希薄液)を分画分子量5万の限外ろ過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾルを472g得た。このゾルはpH1.87、粘度2.3c.p.、金属酸化物に換算した濃度は12.7重量%で安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル472gをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール9リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル190gを得た。このゾルは比重1.091、pH2.06(水との等重量混合物)、粘度1.6c.p.、金属酸化物に換算した濃度は30.3重量%、透過率68%、水分0.9重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.8であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例8)

(a) 工程：オキシ塩化ジルコニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液(ZrO_2 として17.68%)9.16kg (ZrO_2 として1.62kg)に、純水を攪拌下に500kg添加し、さらに35%塩酸0.40kg添加し、ついでA-1-2で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを270kg (SnO_2 として10.8kg)添加し、攪拌を10分続行した。混合液は $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比0.15、でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。

調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを779.2kgを得た。このゾルは SnO_2 として1.38重量%、 ZrO_2 として0.21重量%、 $\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として1.59重量%であった。

(b) 工程：B-2-1で得られた五酸化アンチモン-シリカ複合体のコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体1050g ($\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ として10g含有)に、攪拌下に(b)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾルを1111g ($\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として50g含有)を($\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$)/($\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$)重量比で0.2の割合になる様に徐々に添加混合した。

(c) 工程：(b)工程で得られた水性媒体を20~30℃で1時間攪拌を行った。

(d) 工程：(c)工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン(Cl^-)を除去した。ついで90~95℃で2~3時間加熱熟成することで変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得たこのゾルは、pH8.00で透明性の良好なゾルであった。

得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液)を陽イオン交換樹脂が充填されたカラムおよび陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに連続で通液した後、分画分子量5万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを517gを得た。このゾルは、pH3.15、全金属酸化物濃度11.6重量%で安定であった。

上記高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 517 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃以下でメタノール 8 L を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 190 g を得た。このゾルをろ過し濃度調整することで得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルは電子顕微鏡観察による粒子径は 10~15 nm であり、比重 1.024、粘度 2.5 c. p., pH 2.77 (水との等重量混合物)、透過率 79%、金属酸化物に換算した濃度は 25.0 重量%、水分 0.76 重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は 1.8 であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 9)

製造例 5 で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル 1.2 kg にグリコール酸を 18.1 g 添加、溶解し、一晩静定した。得られたゾルは比重 1.090、粘度 2.9 c. p., pH 5.7、全金属酸化物濃度 30.1 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 10)

製造例 6 で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル 2.18 kg にグリコール酸を 31.5 g 添加、溶解し、一晩静定した。得られたゾルは比重 1.086、粘度 2.8 c. p., pH 5.8、全金属酸化物濃度 30.1 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 11)

製造例 5 の (d) 工程で得られた高濃度に変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体 33.0 kg に酒石酸 237 g とジイソプロピルアミン 88 g を強攪拌下で徐々に順次加え、1 時間攪拌を続行した。得られたゾルをロータリーエバポレーターにて微減圧下、液温 80℃以下でメタノールを約 400 L を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルを 22 kg を得た。得られたゾルは比重 1.102、粘度 3.1 c. p., pH 8.2、全金属酸化物濃度 30.7 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 12)

製造例 6 の (d) 工程で得られた高濃度に変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体 28.5 kg に酒石酸 148 g とジイソプロピルアミン 35 g を強攪拌下で徐々に順次加え、1 時間攪拌を続行した。得られたゾルをロータリーエバポレーターにて微減圧下、液温 80℃以下でメタノールを約 400 L を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルを 22 kg を得た。得られたゾルは比重 1.100、粘度 2.0 c. p., pH 7.5、全金属酸化物濃度 30.6 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 13)

製造例 11 で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル 1.3 kg にグリコール酸を 5.9 g 添加、溶解し、一晩静定した。得られたゾルは比重 1.094、粘度 1.6 c. p., pH 5.2、全金属酸化物濃度 30.3 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 14)

製造例 12 で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル 0.76 kg にグリコール酸を 3.9 g 添加、溶解し、一晩静定した。得られたゾルは比重 1.094、粘度 1.4 c. p., pH 4.8、全金属酸化物濃度 30.4 重量%で安定であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 15)

金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合が 0.1 に混合される様に、製造例 1 の A-1-1 成分の酸化第二スズコロイドを A-1-5 成分の酸化第二スズコロイド 140.1 g に、B-1-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を、B-1-2 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体 277.8 g に変更した以外は製造例 1 と同様に行った。

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは pH 11.1、粘度 2.5 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 13.5 重量% で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 392 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃ 以下でメタノール 9 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 173 g を得た。このゾルは比重 1.091、pH 8.7 (水との等重量混合物)、粘度 1.0 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 1.9 量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 10~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.95 であった。

(変性された金属酸化物ゾルの製造例 16)

金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合が 0.2 に混合される様に、製造例 1 の A-1-1 成分の酸化第二スズコロイドを A-1-5 成分の酸化第二スズコロイド 537.3 g に、B-1-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体を、B-2-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンシリカ複合コロイド及びそのオリゴマーを含有する水性媒体 503 g に変更した以外は製造例 1 と同様に行った。

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重 1.222、pH 3.2、粘度 2.1 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 19.8 重量% で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 2160 g をロータリーエバポレーターにて微減圧下、メタノール 21 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 1360 g を得た。このゾルは比重 1.083、pH 6.8 (水との等重量混合物)、粘度 1.2 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 2.0 量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 10~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.95 であった。

比較製造例 1

この例では本発明の比較例に用いられる酸化チタンメタノールゾルを調製した。

四塩化チタン (TiO_2 として 27.2 重量% する。Cl 含有量は 32.0 重量% である。住友シチックス (株) 製) 587.5 g (TiO_2 として 159.8 g を含有する。) と水 2608.5 g を 3 L のジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液 3196 g (TiO_2 として 5.0 重量% を含有する。) を作成した。この水溶液に 28% アンモニア水 50 g をガラス製攪拌棒で攪拌しながら添加した後、この水溶液を 95℃ で 10 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタンコロイドの凝集体を得た。

この酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを 5 B 濾紙を用いて吸引濾過を行い、次いで水約 40 リットルを用いて注水洗浄し、過剰な電解質を除去し、酸化チタンのウェットケーキ 620 g を得た。得られたウェットケーキを水 2576 g に分散させた後、イソプロピルアミン 8.0 g を添加し、アルカリ性とした後、陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 200 ml を詰めたカラムに通液し、アルカリ性の

酸化チタン水性ゾル 3890 g を得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン水性濃縮ゾル 1070 g を得た。得られたゾルに攪拌下、酒石酸 12.1 g、ジイソプロピルアミン 26.1 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 25 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタンメタノールゾル 775.2 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 0.970、粘度 4.5 mPa·s、PH (1+1) 8.98、電導度 1600 μ s/cm、TiO₂ は 20.2 重量%、水分は 3.4 重量%であった。

(コーティング液の作製)

実施例 1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 1 で得たアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化第二スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する）397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

(硬化膜の形成)

市販の屈折率 $n_D = 1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピンコート法で上記のコーティング組成物を塗布し、120℃で 2 時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。評価結果を表 1 に示した。

実施例 2

実施例 1 に用いた製造例 1 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化第二スズ複合メタノールゾルの代わりに、製造例 2 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化第二スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する）397.8 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

実施例 3

実施例 1 に用いた製造例 1 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化第二スズ複合メタノールゾルの代わりに、製造例 3 のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化第二スズ複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して 30.5 重量%を含有する）397.8 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示した。

実施例 4

実施例 1 に用いた A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、同じ A 成分に該当するテトラエトキシシラン 22.3 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 重量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 重量部を用いた以外は製造例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

実施例 5

A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様に行った。評価結果を表 1 に示した。

実施例 6

A成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、A成分に該当するγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン74.2重量部およびγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31.1重量部を用いた以外は実施例3と同様に行った。評価結果を表1に示した。

実施例7

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例4のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例8

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例5のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例9

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例6のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.4重量%を含有する）399.0重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例10

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例7の五酸化アンチモン-シリカの複合体コロイドで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.3重量%を含有する）400.3重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例11

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例8の五酸化アンチモン-シリカの複合体コロイドで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合メタノールゾル（全金属酸化物に換算して25.0重量%を含有する）485.2重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例12

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例9のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.1重量%を含有する）403.1重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例13

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例10のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.5重量%を含有する）397.8重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例14

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例11のアルキルアミン含有五酸化アンチモ

ンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.7重量%を含有する）395.1重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例15

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例12のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.6重量%を含有する）396.4重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例16

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例13のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.3重量%を含有する）400.3重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例17

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例14のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体メタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.4重量%を含有する）399.0重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例18

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例15のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.1重量%を含有する）403.1重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

実施例19

実施例1に用いた製造例1のアルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾルの代わりに、製造例16のアルキルアミン含有五酸化アンチモン-シリカ複合コロイドで被覆された変成酸化第二スズメタノールゾル（全金属酸化物に換算して30.1重量%を含有する）403.1重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

比較例1

実施例1で用いたゾルの代わりに、比較製造例1で作製した酸化チタンメタノールゾル（ TiO_2 として20.2重量%を含有する。）を643.6重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

比較例2

実施例1で用いたゾルの代わりに、特開平3-217230号公報に開示されている酸化タングステン-酸化第二スズ複合体微粒子で被覆された酸化スズメタノールゾル（ $\text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ として30.0重量%を含有する。）を433.3重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果は表1に示した。

比較例3

実施例1で用いたゾルの代わりに、特開平10-310429号公報に開示されている酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合酸化物コロイドメタノールゾル（ $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として30.0重量%を含有する。）を433.3重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示した。

比較例4

実施例1で用いたゾルの代わりに、コロイダルシリカ（メタノールゾル、固形分20%、平均粒子径15nm）を650.0重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。評価結果は表1に示した。

なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定方法により諸物性を測定した。

（1）耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は傷の付き難い順に、 $A > B > C$ のように評価した。

（2）干渉縞の有無

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は次の通りである。干渉縞の発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

（3）密着性試験

硬化膜に1mm間隔で、100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン（株）製品）と強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

（4）耐温水性試験

80℃の温水に光学部材を2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

（5）透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。くもりの発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

（6）耐候性試験

得られた光学部材を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の光学部材の外観の変化を目視で判断した。

表 1

	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
実施例 1	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 2	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 3	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 4	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 5	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 6	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 7	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 8	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 9	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 10	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 11	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 12	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 13	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 14	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 15	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 16	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 17	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 18	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例 19	A	A	良好	良好	A	異常なし
比較例 1	B	A	良好	剥離	B	青変
比較例 2	B	A	良好	一部剥離	A	僅か黄変
比較例 3	A～B	A	良好	良好	A～B	異常なし
比較例 4	A	C	良好	良好	A	異常なし

本発明の実施例 1～19 は、耐擦傷性、干渉縞、密着性、耐温水性、透明性、及び耐候性に優れるものであった。しかし、比較例 1、2 は耐擦傷性、耐温水性、透明性、及び耐候性において十分なものとは言えず、比較例 4 では干渉縞の発生が見られ好ましくなかった。また、比較例 3 は実用上、特に遜色ない結果であったが、実施例 1～19 に比べ僅かに及ばなかった。

産業上の利用可能性

本発明のゾルは、プラスチックレンズ上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有効であるが、その他種々の用途に用いることができる。

本発明のゾルを有機質の繊維、繊維製品、紙などの表面に適用することによって、これら材料の難燃性、表面滑り防止性、帯電防止性、染色性等を向上させることができる。また、これらのゾルは、セラミックファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤として用いることができる。更に、各種塗料、各種接着剤等に混入して用いることによって、それらの硬化塗膜の耐水性、耐薬品性、耐光性、耐候性、耐摩耗性、難燃性等を向上させることができる。その他、これらのゾルは、一般に、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、プラスチック材料などの表面処理剤としても用いることができる。更に触媒成分としても有用である。

本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、

カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

なお、本発明の明細書の開示として、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許願2002-350762号(2002年12月3日出願)、日本特許願2002-350763号(2002年12月3日出願)日本特許出願2003-097786号(2003年4月1日出願)、日本特許願2003-097789号(2003年4月1日出願)日本特許願2003-161080号(2003年6月5日出願)及び日本特許願2003-161087号(2003年6月5日出願)の全明細書の内容をここに引用し取り込むものである。

請求の範囲

1. 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0.1~0.50:1の割合と4~50 nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核とし、その表面が、0.02~4.00の M/Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60 nmの粒子径を有することを特徴とする変性された金属酸化物粒子を含有するゾル。
2. コロイド粒子(A)が酸化第二スズである請求項1に記載のゾル。
3. コロイド粒子(A)が0.05:1~0.50:1の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項1に記載のゾル。
4. 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0.1~0.50:1の割合と4~50 nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核とし、その表面が0.55~55の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60 nmの粒子径を有することを特徴とする変性された金属酸化物粒子を含有するゾル。
5. コロイド粒子(A)が酸化第二スズである請求項4に記載のゾル。
6. コロイド粒子(A)が0.05:1~0.50:1の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項4に記載のゾル。
7. 下記(a1)工程、(b1)工程、及び(c1)工程、を含む請求項1又は2に記載のゾルの製造方法。
 - (a1)工程: 4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、
 - (b1)工程: 上記(a1)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00の M/Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した Sb_2O_5/SnO_2 の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、
 - (c1)工程: (b1)工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程。
8. 下記(a2)工程、(b2)工程、(c2)工程及び(d2)工程、を含む請求項1又は3に記載のゾルの製造方法。
 - (a2)工程: 4~50 nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 ZrO_2/SnO_2 として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、
 - (b2)工程: (a2)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02~4.00の M/Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を

有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、

(c2) 工程：(b2) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、

(d2) 工程：(c2) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。

9. 下記(a3) 工程、(b3) 工程、及び(c3) 工程、を含む請求項1又は2に記載のゾルの製造方法。:

(a3) 工程：100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、

(b3) 工程：上記(a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00の $\text{M} / \text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{SnO}_2$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、

(c3) 工程：(b3) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程。

10. 下記(a4) 工程、(b4) 工程、(c4) 工程及び(d4) 工程、を含む請求項1又は3に記載のゾルの製造方法。

(a4) 工程：100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50nmの粒子径と0.5~50重量%の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2 / \text{SnO}_2$ として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、

(b4) 工程：(a4) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02~4.00の $\text{M} / \text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、

(c4) 工程：(b4) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、

(d4) 工程：(c4) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。

11. 下記(a5) 工程、(b5) 工程、及び(c5) 工程、を含む請求項4又は5に記載のゾルの製造方法。

(a5) 工程：4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を SnO_2 として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、

(b5) 工程：上記(a5) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55~55の $\text{SiO}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、及び

(c5) 工程：(b5) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟

成する工程。

- 1 2. 下記 (a 6) 工程、(b 6) 工程、(c 6) 工程及び (d 6) 工程、を含む請求項 4 又は 6 に記載のゾルの製造方法。

(a 6) 工程：4～50 nm の粒子径と 0.5～50 重量% の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して 0.5～50 重量% 濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として 0.05～0.50 の重量比に混合し、得られた混合液を 60～100℃ で、0.1～50 時間加熱することにより、4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、

(b 6) 工程：(a 6) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55～55 の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、

(c 6) 工程：(b 6) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、

(d 6) 工程：(c 6) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程。

- 1 3. 下記 (a 7) 工程、(b 7) 工程、及び (c 7) 工程、を含む請求項 4 又は 5 に記載のゾルの製造方法。

(a 7) 工程：100～300℃ の温度で水熱処理され、且つ 4～50 nm の粒子径と 0.5～50 重量% の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調製する工程、

(b 7) 工程：上記 (a 7) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.55～55 の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2)$ の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、

(c 7) 工程：(b 7) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程。

- 1 4. 下記 (a 8) 工程、(b 8) 工程、(c 8) 工程及び (d 8) 工程、を含む請求項 4 又は 6 に記載のゾルの製造方法。

(a 8) 工程：100～300℃ の温度で水熱処理され、且つ 4～50 nm の粒子径と 0.5～50 重量% の SnO_2 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 に換算して 0.5～50 重量% 濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として 0.05～0.50 の重量比に混合し、得られた混合液を 60～100℃ で、0.1～50 時間加熱することにより、4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調製する工程、

(b 8) 工程：(a 8) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.55～55 の $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物を含有する水性媒体とを、その金属酸化物に換算した $(\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2) / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、

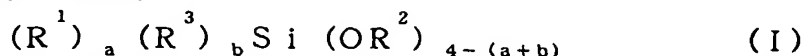
(c 8) 工程：(b 8) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、

(d 8) 工程：(c 8) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イ

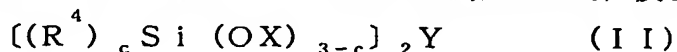
ンを除去する工程。

15. 下記 (S) 成分及び (T1) 成分、を含有するコーティング組成物。

(S) 成分：一般式 (I)、



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数 1~8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、a 及び b はそれぞれ 0、1、又は 2 の整数であり、 $a+b$ は 0、1、又は 2 の整数である。) 及び、一般式 (II)、

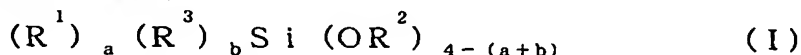


(但し、 R^4 は炭素数 1~5 のアルキル基を示し、X は炭素数 1~4 のアルキル基又はアシル基を示し、Y はメチレン基又は炭素数 2~20 のアルキレン基を示し、c は 0 又は 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質、

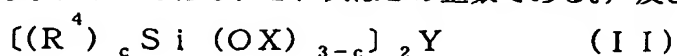
- (T1) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として 0 : 1~0.50 : 1 の割合と 4~50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02~4.00 の M/Sb_2O_5 のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物 (B1) で被覆され、且つ (B1) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01~0.50 の割合であり、そして 4.5~60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子。

16. コロイド粒子 (A) が酸化第二スズである請求項 15 に記載のコーティング組成物。
 17. コロイド粒子 (A) が 0.05 : 1~0.50 : 1 の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項 15 に記載のコーティング組成物。
 18. (T1) 成分の被覆物 (B1) に更にアルキルアミン含有シリカを加えた請求項 15 乃至請求項 17 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物。
 19. 下記 (S) 成分及び (T2) 成分、を含有するコーティング組成物。

(S) 成分：一般式 (I)、



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数 1~8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、a 及び b はそれぞれ 0、1、又は 2 の整数であり、 $a+b$ は 0、1、又は 2 の整数である。) 及び、一般式 (II)、



(但し、 R^4 は炭素数 1~5 のアルキル基を示し、X は炭素数 1~4 のアルキル基又はアシル基を示し、Y はメチレン基又は炭素数 2~20 のアルキレン基を示し、c は 0 又は 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より

- 選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、
- (T2) 成分：酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2:SnO_2$ として0:1~0.50:1の割合と4~50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核として、その表面が0.55~55の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子。
20. コロイド粒子(A)が酸化第二スズである請求項19に記載のコーティング組成物。
21. コロイド粒子(A)が0.05:1~0.50:1の $ZrO_2:SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項19に記載のコーティング組成物。
22. (T1)成分の被覆物(B2)に更にアルキルアミン含有シリカを加えた請求項19乃至請求項21のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
23. (A)成分が、一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である請求項15乃至請求項22のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
24. 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物から成る群から選ばれる1種以上の硬化触媒を含有している請求項15乃至請求項23のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
25. 光学基材表面に請求項15乃至請求項24のいずれか1項に記載のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材。
26. 請求項25に記載の光学部材の表面に、さらに反射防止膜を施したことを特徴とする光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01G19/00, G02B1/10, G02C7/02, C09D7/12, C09D183/04,
C09D183/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01G1/00-56/00, G02C1/10, C09D7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-251018 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; examples; Par. No. [0058] (Family: none)	1-26
A	JP 9-80203 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claims; examples; Par. No. [0001] & EP 748768 A & US 5891362 A	1-26
A	JP 3-172369 A (Hoya Corp.), 25 July, 1991 (25.07.91), Claims; examples; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper right column, line 11 (Family: none)	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G19/00, G02B1/10, G02C7/02, C09D7/12, C09D183/04, C09D183/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G1/00-56/00, G02C1/10, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-251018 A(日産化学工業株式会社)1998.09.22 特許請求の範囲, 実施例, 【0058】 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 9-80203 A(日産化学工業株式会社)1997.03.28 特許請求の範囲, 実施例, 【0001】 &EP 748768 A &US 5891362 A	1-26
A	JP 3-172369 A(ホーヤ株式会社)1991.07.25 特許請求の範囲, 実施例, 第2頁右下欄第11行-第3頁右上欄第11行 (ファミリーなし)	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005
From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Bldg.
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042
Japan

Date of mailing (day/month/year) 14 January 2004 (14.01.2004)	
Applicant's or agent's file reference NC-277	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP2003/015486	International filing date (day/month/year) 03 December 2003 (03.12.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 December 2002 (03.12.2002)
Applicant NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 Dece 2002 (03.12.2002)	2002-350762	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)
03 Dece 2002 (03.12.2002)	2002-350763	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)
01 Apri 2003 (01.04.2003)	2003-97786	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)
01 Apri 2003 (01.04.2003)	2003-97789	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)
05 June 2003 (05.06.2003)	2003-161080	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)
05 June 2003 (05.06.2003)	2003-161087	JP	30 Dece 2003 (30.12.2003)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.70.10</p>	<p>Authorized officer, Michiyo TSUKADA (Fax 338 7010)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 8450</p>
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

Re PCT/PTO 03 JUN 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

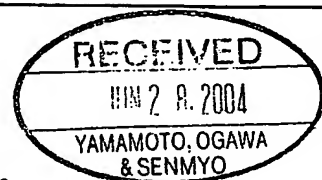
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Bldg.
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 17 June 2004 (17.06.2004)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference NC-277			
International application No. PCT/JP2003/015486	International filing date (day/month/year) 03 December 2003 (03.12.2003)	Priority date (day/month/year) 03 December 2002 (03.12.2002)	
Applicant NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 17 June 2004 (17.06.2004) under No. WO 2004/050560

4. **TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase**

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a demand for international preliminary examination, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Masashi Honda
Facsimile No.+41 22 740 14 35	Facsimile No.+41 22 338 70 10

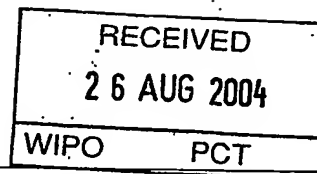
03 JUN 2005

特 許 協 力 条 約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 NC-277	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/15486	国際出願日 (日.月.年) 03.12.2003	優先日 (日.月.年) 03.12.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C01G19/00, G02B1/10, G02C7/02, C09D7/12, C09D183/04, C09D183/02		
出願人 (氏名又は名称) 日産化学工業株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☐ 附属書類は全部で _____ ページである。

☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎

☐ 第II欄 優先権

☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如

☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

☐ 第VI欄 ある種の引用文献

☐ 第VII欄 国際出願の不備

☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.04.2004	国際予備審査報告を作成した日 09.08.2004		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4G	9343
	大工原 大二		
電話番号 03-3581-1101 内線 3416			

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書

第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 請求の範囲

第 _____ 項、出願時に提出されたもの
第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 _____ 項*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 項*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ/図*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ/図*、 _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-26	有 無
	請求の範囲		
進歩性(IS)	請求の範囲	1-26	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-26	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求項1-25に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

特に下記(i)(ii)の点について記載も示唆もされていない。

(i)酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2:SnO_2$ として0:1-0.50:1の割合と4-50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核とし、その表面が、0.02-4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアルキルアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01-0.50の割合であり、そして4.5-60nmの粒子径を有する変成された金属酸化物粒子の点。

(ii)酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2:SnO_2$ として0:1-0.50:1の割合と4-50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核とし、その表面が、0.55-55の SiO_2/Sb_2O_5 のモル比を有する五酸化アンチモンとシリカとの複合コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01-0.50の割合であり、そして4.5-60nmの粒子径を有する変成された金属酸化物粒子の点。